

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 8 月 19 日 (19.08.2004)

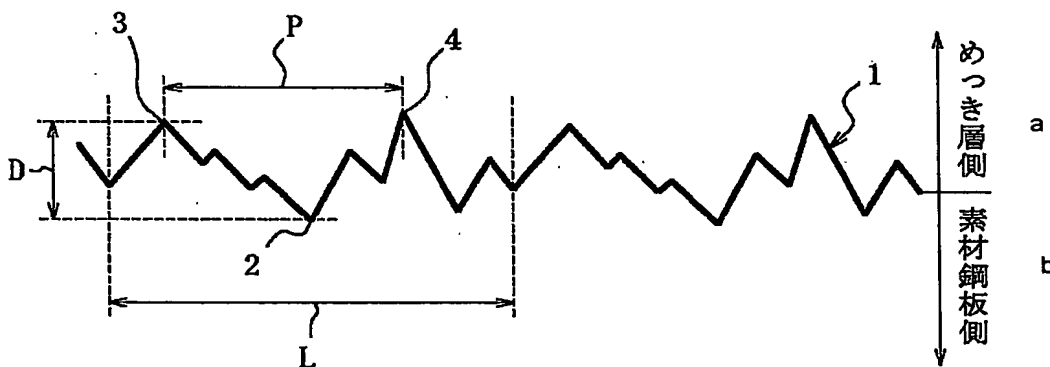
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/070075 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C23C 2/06 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JFE スチール株式会社 (JFE STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/001209
- (22) 国際出願日: 2004 年 2 月 5 日 (05.02.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者; および
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 多田 雅彦 (TADA, Masahiko) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 JFE スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 飛山 洋一 (TOBIYAMA, Yoichi) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 JFE スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 京野 一章 (KYONO, Kazuaki) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 JFE スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 横石 規子 (MAKIISHI, Noriko) [続葉有]
- (30) 優先権データ:  
 特願2003-032321 2003 年 2 月 10 日 (10.02.2003) JP  
 特願2003-032311 2003 年 2 月 10 日 (10.02.2003) JP  
 特願2003-032500 2003 年 2 月 10 日 (10.02.2003) JP  
 特願2004-013269 2004 年 1 月 21 日 (21.01.2004) JP

(54) Title: STEEL SHEET PLATED BY HOT DIPPING WITH ALLOYED ZINC WITH EXCELLENT ADHESION AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: めっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法

a...DEPOSIT LAYER SIDE  
b...BASE STEEL SHEET SIDE

(57) Abstract: A steel sheet plated by hot dipping with alloyed zinc which has excellent adhesion to the base steel sheet. The steel sheet plated by hot dipping with alloyed zinc is characterized by having recesses/protrusions having a depth of at least 10 nm at a pitch of 0.5  $\mu\text{m}$  or shorter at the interface between the alloyed-zinc deposit layer formed by hot dipping and the base steel sheet on which the alloyed-zinc deposit layer is formed by hot dipping, the number of the recesses/protrusions being at least one per interface length of 5  $\mu\text{m}$ .

(57) 要約: 本願発明は、素材鋼板に対するめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法を提供する。本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、合金化溶融亜鉛めっき層と、該合金化溶融亜鉛めっき層が形成される素材鋼板との界面に、0.5  $\mu\text{m}$  以下のピッチで 10 nm 以上の深さの凹凸が、界面の長さ 5  $\mu\text{m}$  当たり 1 個以上存在

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/070075 A1

WO 2004/070075 A1



[JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号JFEスチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP).  
野呂 寿人 (NORO, Hisato) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号JFEスチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 落合 憲一郎 (OCHIAI, Kenichiro); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号JFEスチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

— すべての指定国のための先の出願に基づく優先権を主張する出願人の資格に関する申立て (規則4.17(iii))

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## めっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法

## 技術分野

本発明は、素材鋼板（母材）に対するめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法に関する。

## 背景技術

近年、自動車、家電、建材等の分野において素材鋼板に防錆性を付与した表面処理鋼板が使用されている。中でも安価に製造できかつ塗装後の防錆性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板が使用されている。特に自動車分野においては、素材鋼板の高強度化とともに軽量化が推進されている。防錆性を兼ね備えた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の使用量が増加する傾向にある。

しかし、合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層と素材鋼板の界面は脆弱なため、例えば金型によるプレス成形時にめっき層が剥離し、剥離しためっき層が金型に付着して製品品質を劣化させるので、頻繁に金型を清掃する必要がある。副資材による接着接合部でめっき層が剥離して所望の接着強度が得られないことがある。あるいは冬期自動車走行時の石はね等によるチッピングによりめっき層が剥離して、所望の防錆性を維持することができないという問題があった。

一般的に、溶融亜鉛めっき鋼板は、素材鋼板の表面を前処理工程にて脱脂および／または酸洗して洗浄するか、あるいは前処理工程を省略して予熱炉内で素材鋼板表面の油分を燃焼除去した後、弱酸化性あるいは還元性雰囲気中で予熱し、還元性雰囲気中で再結晶焼鈍される。その後、還元性雰囲気中で素材鋼板を、めっきに適した温度まで冷却して大気に触れることなく微量 Al（0.1～0.2 質量％程度）を添加した溶融亜鉛めっき浴中に浸漬した後、めっき厚を調整することで製造される。

合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層は、Fe と Zn の相互拡散により形成される Fe-Zn 合金相からなる。めっき層と素材鋼板との界面近傍には、Fe 含有率の高い Fe-Zn 合金相が形成し、めっき表層側にいくにしたがって Fe 含有率の低い Fe-Zn 合金相が形成される。めっき層と素材鋼板との界面近傍に形成される Fe 含有率の高い Fe-Zn 合金相（例えば  $\Gamma$  相や  $\Gamma_1$  相）は硬質で脆いため、過度に厚く形成するとめっき層と

素材鋼板の界面の脆弱性を助長する。さらに、合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層が Fe-Zn 合金相であることに起因して、めっき層と素材鋼板の界面におけるめっき層の密着性が悪く、めっき層と鋼板の界面で剥離しやすいという欠点もある。

従来より、合金化溶融亜鉛めっき鋼板において、素材鋼板に対するめっき密着性を向上させる方法が種々検討されている。例えば、特許文献 1 では、母材に C:0.006 質量%以下の極低炭素 IF 鋼(Interstitial Free Steel)を使用した場合に鋼中に Si、P 等を適量添加することで、母材の結晶粒界にめっき層中の Zn の拡散を促進してめっき密着性を向上させる技術が開示されている。しかし、近年の高強度化の要求に対して極低炭素 IF 鋼は強度が低いので満足する性能を得ることはできない。また、高強度化した鋼板(例えば、母材中に C その他の合金元素を多く含有させ、引張強さを 440MPa 以上とした鋼板)を用いた場合、前記特許文献 1 に記載の方法では必ずしも満足するめっき皮膜の密着性が得られないという問題があった。

また、特許文献 2 では、母材に P:0.010~0.10 質量%、Si:0.05~0.20 質量%を含有し、かつ  $Si \geq P$  を満足する P 添加鋼を使用した場合に、めっき皮膜の密着性が向上することが記載されている。しかし、前記 P 添加鋼以外の鋼板に適用した場合、必ずしも満足するめっき皮膜の密着性が得られないという問題があった。

さらに、特許文献 3 では、母材に C:0.05~0.25 質量%の低炭素鋼を使用し、Si、Al を適量添加した高強度残留オーステナイト鋼の場合に鋼中に Ti、Nb 等を適量添加して粒界 C を固定することでめっき界面強度を向上させる技術が開示されている。しかし、残留オーステナイト鋼についての技術であり、特許文献 3 に記載の方法ではその他の残留オーステナイト相を有しない高強度鋼板については必ずしも十分な性能が得られないという問題があった。

また、従来から合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層と鋼板の界面の密着性を向上する方法について、めっき層と素材鋼板の界面の形状に着目した研究が種々検討されている。例えば、特許文献 4 および 5 には、めっき層を除去した後の鋼板表面の粗さが 10 点平均粗さ  $R_z$  で  $6.5 \mu m$  以上とする技術が開示されている。また、特許文献 6 には、P 添加鋼についてめっき被膜除去後の鋼表面の粗さ  $R_z$  を、 $12 \leq R_z \leq 0.0075 \cdot S_m + 6.7$  (但し、 $R_z (\mu m)$ : 10 点平均粗さ、 $S_m (\mu m)$ : 凹凸の平均間隔)とする技術が開示されている。ところが、本発明者らが鋭意研究した結果、めっき密着性に寄与するめっき層と素地鋼板の界面の形状について、従来知見で表記された 10 点平均粗さ  $R_z$  では

定義し得ない微細凹凸が重要であり、これにより従来にはない著しくめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板を得ることができるという新たな知見を得た。

特許文献 1 : 特許第 3163986 号公報

特許文献 2 : 特許第 2993404 号公報

特許文献 3 : 特開 2001-335908 号公報

特許文献 4 : 特許第 2638400 号公報

特許文献 5 : 特許第 2932850 号公報

特許文献 6 : 特許第 2976845 号公報

#### 発明の開示

本発明は、従来製品に比べ、めっき密着性が著しく優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法を提供することを目的とする。

本発明の要旨は以下のとおりである。

(I) 合金化溶融亜鉛めっき層と、該合金化溶融亜鉛めっき層が形成される素材鋼板との界面に、 $0.5\mu\text{m}$ 以下のピッチで  $10\text{nm}$ 以上の深さの凹凸が、界面の長さ  $5\mu\text{m}$ 当たり1個以上存在することを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

(II) 合金化溶融亜鉛めっき層を剥離して観察される素材鋼板の表面形状について、カットオフ波長  $0.5\mu\text{m}$ のハイパスフィルタをかけて測定される展開面積比  $S_{dr}$  が  $2.0\%$ 以上であることを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

(III) 上記(I)または(II)において、前記素材鋼板が質量%で、C :  $0.25\%$ 以下、Si :  $0.03\sim 2.0\%$ およびP :  $0.005\sim 0.07\%$ を含有し、かつ、下記(1)式を満足する組成であることを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

#### 記

$$[C]+[P]\leq[Si]\cdots\cdots(1)$$

但し、[C]、[P]および[Si]は、それぞれ素材鋼板中のC、PおよびSiの含有量(質量%)を意味する。

(IV) 上記(III)において、前記素材鋼板にめっき層を付着させる直前の段階で、該素材鋼板に含まれるSiが表面に選択酸化されていないように、前記めっき層を付着させる前に素材鋼板が熱処理されてなることを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

(V) 上記(III)または(IV)において、前記界面直下の地鉄内に Si の酸化物を有することを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

(VI) 上記(III)、(IV)または(V)において、前記素材鋼板が、さらに質量%で、Mn：5%以下、S：0.01%以下およびAl：0.08%以下を含有する組成であることを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

(VII) 上記(III)～(VI)のいずれか1項において、前記素材鋼板が、さらに質量%で、Ti：0.2%以下、Nb：0.2%以下およびV：0.2%以下の中から選択した1種または2種以上を含有する組成であることを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

(VIII) 質量%で、C：0.25%以下、Si：0.03～2.0%およびP：0.005～0.07%を含有し、かつ、下記(1)式を満足する組成になる素材鋼板を、鋼中のSiが選択表面酸化されないように熱処理した後、酸素濃度：0.005vol%以下の雰囲気中でめっき温度まで冷却し、該素材鋼板を溶融亜鉛めっき浴に浸漬してめっき層を形成させ、引き続いて20℃/s以上の昇温速度で460～600℃の温度範囲に加熱し、この加熱温度範囲で保持してめっき層の合金化処理を施すことを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

#### 記

$$[C]+[P]\leq[Si]\cdots\cdots(1)$$

但し、[C]、[P]および[Si]は、それぞれ素材鋼板中のC、PおよびSiの含有量(質量%)を意味する。

(IX) 上記(VIII)において、前記素材鋼板が、さらに質量%で、Mn：5%以下、S：0.01%以下およびAl：0.08%以下を含有する組成であることを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

(X) 上記(VIII)または(IX)において、前記素材鋼板が、さらに質量%で、Ti：0.2%以下、Nb：0.2%以下およびV：0.2%以下の中から選択した1種または2種以上を含有する組成であり、さらに前記昇温速度と素材鋼板中のSi含有量が下記(2)式を満足することを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

#### 記

$$ST\geq 3.25/[Si]\cdots\cdots(2)$$

但し、式中のSTは昇温速度(℃/s)であり、[Si]は鋼板中のSi含有量(質量%)である。

### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板において、めっき層溶解除去後の鋼板表面 SEM 写真である。

図 2 は、本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の断面 SEM 写真である。

図 3 は、本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板において、めっき層と鋼板の界面に形成される微細な凹凸を説明する図である。

図 4 は、めっき層と鋼板の界面に形成される微細な凹凸の占める割合とめっき界面強度との関係を示すグラフである。

図 5 は、展開面積比  $S_{dr}$  とめっき界面強度との関係を示すグラフである。

図 6 は、Ti、Nb および V のうちの 1 種または 2 種以上を含有する鋼板について、微細凹凸の面積率に対する Si 含有量と昇温速度との影響を示すグラフである。

図 7 は、めっき密着性 1 を評価するための引張試験に用いる供試材の概要を示す図である。

図 8 は、めっき密着性 2 を評価するための試験（曲げ—曲げ戻し加工試験）の概要を示す図である。

図 9 は、めっき密着性 4 を評価するため、ビード付き金型に設置して、コの字型に成形する試験の概要を示す図である。

図 10 は、合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層を除去した後の素材表面の 3D-SEM 像であり、(a) は密着性不良材（比較例）、(b) は密着性良好材（発明例）の場合である。

各図面の中の符号の説明を以下に示す。

- 1 凹凸曲線
- 2 谷
- 3、4 山
- 5 供試材
- 6 接着剤
- 7 スペーサー
- 8 矢印
- 9 供試材
- 10 凹状金型

- 11 凸状金型
- 12 矢印
- 13 供試材
- 14 ダイ
- 15 しわ押さえ
- 16 ビード付金型
- 17 ポンチ

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

第1の本発明は、合金化溶融亜鉛めっき層と、該合金化溶融亜鉛めっき層が形成される素材鋼板との界面に、 $0.5\mu\text{m}$ 以下のピッチで $10\text{nm}$ 以上の深さの凹凸が、界面の長さ $5\mu\text{m}$ あたりに1個以上存在するめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板である。

本発明者らが鋭意研究した結果、めっき層と鋼板界面に連続した微細な凹凸部を形成することで、アンカー効果によりめっき層と素材鋼板との界面の密着性が著しく向上することを見出した。

図1および図2は、本発明の一実施例であるめっき層と素材鋼板との界面の連続した凹凸部を示す走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した時の SEM 写真である。図1は、合金化溶融亜鉛めっき層をアルカリ溶液中で超音波を付与して溶解除去し、めっき層と素材鋼板との界面の素材鋼板表面を露出させて走査型電子顕微鏡で観察したときの表面 SEM 写真である。図2は、合金化溶融亜鉛めっき鋼板の断面を研磨し、 $0.1$  質量% ナイタール液でエッチングした後、走査型電子顕微鏡で観察したときの断面 SEM 写真である。該凹凸部のピッチは、細かいほど、また凹凸深さは深いほど好ましい。そして、本発明者らは、めっき密着性とめっき界面の凹凸状態との相関について検討した結果、 $0.5\mu\text{m}$ 以下のピッチで存在する深さ $10\text{nm}$ 以上の凹凸の存在割合が、めっき層の密着強度と非常に相関があることがわかった。めっき層と素材鋼板との界面の凹凸部は、めっき層の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察あるいは透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察することで、ピッチおよび深さを測定することができ、以下に測定方法を示す。

ピッチおよび深さの測定は、図3に示すように、前記断面観察により確認できる界面の凹凸曲線1を用い、この凹凸曲線1において、ある基準長さ $L$  (例えば $0.5\mu\text{m}$ ) 内



で、高さが最も低い位置にある谷 2 と、この谷 2 の両側でそれぞれ高さが最も高い位置にある 2 つの山 3、4 とを見つけ出し、これら 2 つの山 3、4 間を長さ方向に測定した直線距離をピッチ P とし、前記 2 つの山 3、4 のうち低い方の山 3 と谷 2 の間を高さ方向に測定した直線距離を深さ D として行うこととする。この測定方法を用い、基準長さ L (例えば  $0.5\mu\text{m}$ ) の中で深さ D が  $10\text{nm}$  以上であれば、 $0.5\mu\text{m}$  以下のピッチ P で  $10\text{nm}$  以上の深さ D の微細な凹凸を有することとなる。

但し、本発明では、 $0.5\mu\text{m}$  以下のピッチで  $10\text{nm}$  以上の深さ D の凹凸が、界面の長さ (ここで界面長さとは厚さ方向断面において界面上の 2 点間の直線距離をいう。)  $5\mu\text{m}$  当たり 1 個以上存在する必要がある。この割合で存在しないと、めっき密着性の向上に寄与しないからである。この凹凸の測定方法は、以下に説明するようにして行なう。すなわち、 $10\mu\text{m}$  長さのめっき断面を基準長さ L ( $0.5\mu\text{m}$ ) ずつ分割して 20 視野観察し (各視野は少なくとも倍率 5000 倍以上で測定するものとする。)、そのうち、上述の  $0.5\mu\text{m}$  以下のピッチ P で  $10\text{nm}$  以上の深さ D の微細な凹凸を有する視野を数える。これを任意のめっき断面について 5 回行い、全視野数 ( $20 \times 5 = 100$ ) に対する前記微細な凹凸を有する視野数の百分率を、微細な凹凸の占める割合とし、この割合が 10% 以上である場合を、上記の条件を満たすものとする。

図 4 に、このようにして、測定した上記の微細な凹凸が占める割合とめっき層の密着強度との関係を示す。図 4 から、微細な凹凸の占める割合が 10% 以上であると、めっき層の密着強度が高い値を示すことがわかる。ここで、めっき層の密着強度は、後述の実施例 (のめっき密着性 1 の評価) に記載した方法で引張試験を行い、引張強度を接着面積で除して求めた値である。

以上のことから、本発明では、合金化溶融亜鉛めっき層と素材鋼板との界面に、 $0.5\mu\text{m}$  以下のピッチで  $10\text{nm}$  以上の深さの凹凸が、界面の長さ  $5\mu\text{m}$  当たり 1 個以上存在することを必要とする。

なお、図 1 に示したように凹凸の形成には方向性があるが、最も凹凸が密に存在する方向の断面について、この条件を満足すればよい。

次に、第 2 の本発明について説明する。

第 2 の本発明は、合金化溶融亜鉛めっき層を除去して観察される素材鋼板の表面形状について、カットオフ波長  $0.5\mu\text{m}$  のハイパスフィルタをかけて測定される展開面積比 Sdr が 2.0 以上であることを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板である。

本発明者らは、上述した図 1 および図 2 に示した鋼板界面の連続した凹凸の程度を表面から測定できる指標として、展開面積比 Sdr に着目した。展開面積比 (Developed interfacial area ratio) は測定領域における凹凸のない平面の面積に対する実際の凹凸のある表面の面積の割合を示したもので、下記の式で表される値である。

$$\text{展開面積比 (Sdr)} = (A - B) / B \times 100 \quad (\%)$$

A : 測定領域における実際の凹凸のある界面の表面積

B : 測定領域における凹凸のない平面の面積

従って、凹凸が大きく表面積の大きな界面では Sdr は大きな値となる。本発明のめっき界面形状は非常に微小な凹凸であるため定量的評価は困難であった。しかし、良好な界面を現出させ、その高倍率 SEM 像を得て、上記評価指数を精度よく算出することにより微小凹凸を評価することを考えた。すなわち、合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層を除去した後の素材表面を、表面組成の影響が出ないように Au を数十 nm コーティングし、これをエリオニクス社の電子線三次元粗さ解析装置 ERA-8800FE を用いて測定し、形状解析を行い、展開面積比 Sdr を求めた。形状解析は加速電圧 15 kV にて行い、10000 倍の視野 (視野面積 :  $12 \mu\text{m} \times 9 \mu\text{m}$ ) を、 $1200 \times 900$  点の分解能で取り込み、データ処理を行なった。展開面積比 Sdr の値は、任意に選択したエリアを測定し平均して求めた。尚、本装置を用いた高さ方向の校正には、米国の国立研究機関である NIST にトレーサブルな VLSI スタンダード社の触針式、光学式表面粗さ測定機を対象とした SHS 薄膜段差スタンダード (段差 18 nm、88 nm、450 nm の 3 種) を用いた。さらに、カットオフ波長を  $0.5 \mu\text{m}$  とするハイパスフィルタをかけて三次元形状パラメータの算出に供した。この処理は長周期のうねりの影響を除去し、目的とするサイズの凹凸を評価するために重要である。カットオフ波長も評価すべき凹凸のサイズに対して適切に選択する必要がある。種々検討した結果、 $0.5 \mu\text{m}$  のカットオフ波長によるハイパスフィルタ処理の結果が界面強度との相関や再現性に良好であることがわかったため、この条件で処理を行なった。図 10 に測定例を示す。図 10(a) は密着性不良材 (比較例)、図 10(b) は密着性良好材 (発明例) の 3D-SEM 像であるが、展開面積比 Sdr の値は、比較例が 1.7%、発明例が 2.5% であり、画像および Sdr 値に明瞭な差異が現れている。一方、この画像における Ra は、比較例が  $0.00531 \mu\text{m}$ 、発明例が  $0.00547 \mu\text{m}$  であり、一般によく用いられている Ra ではこの差を数値化できないことがわかり、評価法の有効性も確認できる。

図5は、展開面積比 Sdr 値と、めっき層と素材鋼板との界面でのめっき界面強度との関係を示すグラフである。図5から、展開面積比 Sdr 値が2.0%以上である場合に、高い界面強度が得られることがわかる。なお、本発明においては、最も評価に適していると考えられる3次元パラメーターの展開面積比を用いて形状を規定したが、同様のハイパスフィルタ処理を行なったのち、2次元パラメータの RSm（粗さ曲線要素の平均長さ）を用いて評価することも可能である。

次に、本発明の素材鋼板として用いて好適な鋼板について説明する。

素材鋼板は質量%で、C：0.25%以下、Si：0.03～2.0%およびP：0.005～0.07%を含有し、かつ、下記(1)式を満足する組成であることが好ましい。

#### 記

$$[C]+[P]\leq[Si]\cdots\cdots(1)$$

但し、[C]、[P]および[Si]は、それぞれ素材鋼板中のC、PおよびSiの含有量（質量%）を意味する。

ここで、素材鋼板（母材）の鋼中成分C、PおよびSiが上記の範囲であることが好ましいとするのは以下の理由による。なお、以下、元素の含有量（%）は、全て質量%を意味するものとする。

C：0.25%以下

C含有量を増加させることで容易に鋼の強度を高めることができ、素材鋼板（母材）の高強度化には必須の元素である。しかし、C含有量が多すぎると、母材の延性、あるいは溶接性が劣化するので、C含有量は0.25%以下とするのが好ましい。また、深絞り用途の鋼板の場合は、Cは極力添加しないことが望ましい。

Si：0.03～2.0%

Siは、鋼の強化元素であると共に、めっき層と素材鋼板との界面に連続した凹凸部を形成させる元素である。詳細は不明だが、Si含有量が0.03%未満では、連続した凹凸部が形成しにくい。一方、Siは合金化反応を遅延させるので合金化の観点では極力添加しないことが望ましく、Si含有量が2.0%超えでは、めっき密着性の向上効果が飽和するとともに、合金化反応を過度に遅延させるという問題が生じやすい。よって、Si含有量は0.03～2.0%の範囲とすることが好ましい。

P：0.005～0.07%

Pは、鋼の強化元素である。しかし、著しい結晶粒界偏析元素で、合金化反応を過度に遅延させたり、溶接性を劣化させるので、極力低減することが望ましく、P含有量は

0.07%以下が好ましい。しかし、鋼中のP含有量を必要以上に低減させるためには、高純度で高級な電解鉄を使用する必要がある、経済性を損なうという問題があるので、P含有量は0.005%以上であることが好ましい。

また、本発明では、前記素材鋼板中のC、SiおよびPの含有量を上記範囲に限定するとともに、下記(1)式を満足する組成であることが好ましい。

記

$$[C]+[P]\leq[Si]\cdots\cdots(1)$$

但し、[C]、[P]および[Si]は、それぞれ素材鋼板中のC、PおよびSiの含有量(質量%)を意味する。

上記述べたように、鋼中にSi添加することで、めっき層と素材鋼板との界面に連続した凹凸部を形成し、めっき密着性が著しく向上する。しかし、鋼中にSiに加えCやPを複合添加すると、めっき層と素材鋼板との界面の連続した凹凸部の形成を抑制し、めっき密着性の向上を阻害する。上述のようにCおよびPは鋼強化元素であり、高強度化には必須の元素である。つまり、めっき密着性に寄与する連続した凹凸部を形成させるには、CとPの添加量に応じて上記(1)式に示したようにSi添加量も調整する必要がある。[C]+[P]≤[Si]の場合、めっき層と素材鋼板の界面に連続した凹凸部を形成させることが容易となる。

また、C、SiおよびP以外の他の元素が鋼中に含有されていてもかまわない。

他の元素としては、素材鋼板に含有される成分としてMn、SおよびAlが挙げられ、これら元素の好適範囲は以下のとおりである。

Mn：5%以下

Mnは、鋼の強化元素であり、必要に応じて含有することができる。しかし、Mn含有量が5%を超えると、母材の加工性や経済性を損なうので、Mn含有量は5%以下とすることが好ましい。尚、鋼の強化作用を十分に得るためには、Mn含有量を0.5%以上とすることが好ましい。

S：0.01%以下

Sは、鋼中に不可避免的に存在する元素であり、S含有量が0.01%よりも多くなると素材鋼板の加工性が低下する傾向がある。よって、S含有量は0.01%以下とすることが好ましい。

Al：0.08%以下

Al は、脱酸剤としての働きがあるので、必要に応じて含有することができる。しかし、Al 含有量が 0.08% 超えとしてもその効果は飽和するだけで、製造コストの増加を招くので、Al 含有量は 0.08% 以下とすることが好ましい。なお、脱酸剤としての作用を発現させるには、Al 含有量は 0.02% 以上とすることが好ましい。

さらに、鋼の強化元素として Ti、Nb および V の中から選択した 1 種または 2 種以上を含有させてもよい。Ti、Nb および V は、いずれも鋼中の C、N と結合して微細な析出物を形成し、素材鋼板を高強度化することができる。ここで、Ti、Nb および V の各成分を 0.2% よりも多く添加すると、加工性が阻害される傾向があるため、Ti、Nb および V の含有量は、それぞれ 0.2% 以下とすることが好ましい。

また、Ti、Nb および V の中から選択した 1 種または 2 種以上を適量添加すると、固溶 P と結びついて、Fe—(Ti、Nb、V)—P の微細な析出物を形成し、一部の固溶 P を無害化することができる。その結果、Fe と Zn の相互拡散反応を過度に遅延させることなく、めっき界面強度を著しく向上させることができる。このような効果を発現させるためには、鋼中の P 含有量に応じて下記 (3) 式を満足する Ti、Nb および V の 1 種または 2 種以上を含有させることが好ましい。

$$[\text{Ti}] + [\text{Nb}] + [\text{V}] \geq [\text{P}] \cdots \cdots (3)$$

但し、[Ti]、[Nb]、[V] および [P] は、それぞれ素材鋼板中の Ti、Nb、V および P の含有量 (質量%) を意味する。

以上述べた素材鋼板中の成分以外の Cr、Mo、Cu、Ni、Ca、B、N、Sb 等の成分については、添加の有無に関わらず本発明の効果に何ら寄与するものではないため、必要に応じて添加してもかまわない。それぞれの添加理由と好適範囲は以下のとおりである。

Cr : 0.5% 以下

鋼強化元素であり必要に応じて添加してもよい。但し、めっき性低下、合金化むらを引き起こすので好ましくは 0.5% 以下が好ましい。

Mo : 1.0% 以下

鋼強化元素であり必要に応じて添加してもよい。但し、合金化遅延、加工性や経済性を損なうので好ましくは 1% 以下とする。

Cu : 0.5% 以下

めっき性改善元素であり、必要に応じて添加してもよい。但し、0.5% 超で効果が飽和し、経済性を損なうので好ましくは 0.5% 以下とする。

Ni : 0.5% 以下

めっき性改善元素であり、必要に応じて添加してもよい。但し、0.5%超で効果が飽和し、経済性を損なうので好ましくは0.5%以下とする。

Ca : 0.01%以下

脱酸剤であり、必要に応じて含有してもよい。但し、0.01%超で効果が飽和するので0.01%以下が好ましい。

B : 0.003%以下

粒界強化により二次加工脆性を改善できる。0.003%超は効果が飽和するので、0.003%以下が好適である。

N : 0.01%以下

Nは不純物として混入する。0.01%を超えると、延性が低下するため0.01%以下が好ましい。

Sb : 0.05%以下

めっき外観むら改善元素であり必要に応じて添加できる。但し、0.05%超で効果が飽和し、経済性を損なうので好ましくは0.05%以下である。

以上説明した元素以外の残部はFeおよび不可避免的不純物からなることが好ましい。

また、本発明では、素材鋼板の引張強さは、JIS Z2201に規定された5号試験片を使用し、JIS G 3302に規定された引張試験方法で測定して440MPa以上であることが好ましい。素材鋼板を引張強さが440MPa以上の高張力鋼板とすることで、自動車、家電、建材等の分野において素材の高強度化および／または軽量化の要求を満足し得るからである。

次に、合金化溶融亜鉛めっき層と素材鋼板との界面に、本発明の凹凸(0.5 $\mu$ m以下のピッチで10nm以上の深さの凹凸が、界面の長さ5 $\mu$ mあたりに1個以上存在するか、あるいは、合金化溶融亜鉛めっき層を剥離して観察される素材鋼板の表面形状について、カットオフ波長0.5 $\mu$ mのハイパスフィルタをかけて測定される展開面積比Sdrが2.0%以上である凹凸)を形成させるための製造条件について、以下で説明する。

本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、例えば上述した成分組成を有する鋼板を素材鋼板として、溶融亜鉛めっきおよびその後の合金化処理を施すことで製造できる。ここで、素材鋼板は、熱延鋼板、冷延鋼板、あるいはこれらを特殊熱処理後の鋼板のいずれでもよく、特に限定するものではない。素材鋼板は、表面を前処理工程にて脱脂および／または酸洗して洗浄するか、あるいは前処理工程を省略して予熱炉内で素材鋼板表面の油分を燃焼除去した後、還元性雰囲気中で750~900℃程度の焼鈍を施す。これによ

り、素材鋼板表面のスケールは還元され、その後の溶融亜鉛めっきに適した表面状態となる。ここで、鋼中に Si を添加した素材鋼板の場合、Si は Fe にとっては還元性雰囲気であっても選択的に表面酸化される場合があり、表面に濃化して酸化物を形成することがある。表面に選択的に酸化した Si 酸化物はめっき処理時の溶融亜鉛との濡れ性を低下させて不めっきを生じさせるので、還元性雰囲気中での選択表面酸化を抑制する必要がある。さらに、前述のように鋼中の Si はめっき層と素材鋼板との界面に微細な凹凸部を形成させる作用を有するが、Si が酸化物として存在してもその効果は発現しないので、還元性雰囲気中での選択表面酸化を実質的に抑制する必要がある。

ここで、Si の選択表面酸化を実質的に抑制するとは、上述の通り、めっき濡れ性を低下させて不めっきを生じさせない状態のことを意味し、不めっきが発生しない状態であれば問題ない。

鋼中に Si を添加した鋼を用いて還元性雰囲気中で実質的に Si が選択表面酸化されない状態を得る方法としては、特に限定するものではないが、還元性雰囲気中での焼鈍前に弱酸化性雰囲気、例えば 1 vol% 以下の微量酸素を含む不活性ガス雰囲気中で予備加熱処理あるいは加熱昇温処理を行う方法がある。すなわち、弱酸化性雰囲気中で鋼板表面を酸化させて薄い鉄スケールを生成し、次いで還元性雰囲気中で焼鈍して鋼板表面に還元鉄を生成させることで、Si の選択表面酸化を抑制することができる。弱酸化性雰囲気とは、その後の還元性雰囲気中で十分還元処理が行える程度の酸化性雰囲気という意味で、特に限定するものではない。弱酸化性雰囲気としては、例えば、酸素：0.01～0.5 vol%、露点：-20℃～+20℃を含み、残部が窒素からなり、温度：300～500℃の雰囲気が挙げられ、また、還元性雰囲気としては、例えば、水素：3～20 vol%を含み、残部が窒素からなり、温度：750～900℃の雰囲気が挙げられる。

なお、弱酸化性雰囲気中で鋼板表面を酸化させて薄い鉄スケールを生成し、次いで還元性雰囲気中で焼鈍して鋼板表面に還元鉄を生成させると、弱酸化性雰囲気中で生成した Fe 酸化物は、続く還元性雰囲気中での焼鈍で還元され、Si 酸化物は還元性雰囲気中での焼鈍の際にも還元されないため、素材鋼板の表面直下の地鉄内に内部酸化物として残存する。この内部酸化物は、Si が選択表面酸化された酸化物とは区別され、還元性雰囲気中での焼鈍の際に Si が選択表面酸化されることを抑制する作用がある。この内部酸化物は、溶融亜鉛めっき工程およびそれに続く合金化工程後にも残存する。

設備的に弱酸化性雰囲気中での予備加熱処理あるいは加熱昇温処理を行うことができない場合、還元雰囲気中で 800～900℃の比較的高温の一次加熱処理を行なった後、酸

洗あるいは研削等の処理により表面酸化物を除去する。次いで、還元雰囲気中で 800℃ 以下の比較的低温の二次加熱処理を行なった後、大気に触れることなくめっき処理を行うことで Si の選択表面酸化を実質的に抑制することができる。上述のように還元雰囲気中で実質的に Si が選択表面酸化されない状態を得る方法としては、特に限定するものではなく、またいずれの方法においても、本発明の効果を妨げるものではない。

焼鈍後の素材鋼板は、前記還元雰囲気中でめっきに適した温度、好ましくは 440～540℃まで冷却され、大気に触れることなく熔融亜鉛めっき浴中に浸漬し、めっきが施される。このとき、めっき直前の雰囲気を酸素濃度：0.005vol%以下の雰囲気とする。これは特に酸素は、素材鋼板表面の反応性を低下させて、めっき層と素材鋼板との界面の微細凹凸の形成を阻害するからである。酸素以外の残部ガスは微細凹凸の形成に対し、特に影響を及ぼさないので限定されない。例えば、水素：3～20vol%、残部窒素の雰囲気が挙げられる。また、酸素は熔融亜鉛との濡れ性を低下させ不めっきを誘発するので、この意味からも低い方がよい。

熔融亜鉛めっき処理は、従来から行なわれている方法に従って行えばよく、例えばめっき浴温は 450～500℃程度とし、めっき浴中の Al 濃度は 0.10～0.15 質量%とするのが好適である。但し、鋼中成分によっては上記めっき条件を変更する必要があるが、めっき条件の違いは、本発明の効果に何ら寄与するものではなく、特に限定するものではない。

めっき後のめっき層の厚さを調整する方法は、特に限定するものではないが、一般的にガスワイピングが使用され、ガスワイピングのガス圧、ワイピングノズルと鋼板との間の距離等により調整される。このとき、めっき層の厚さは、3～15  $\mu\text{m}$  の範囲が好ましい。3  $\mu\text{m}$  未満では、防錆性が十分に得られない。一方、15  $\mu\text{m}$  超えでは、防錆性の向上効果が飽和するばかりか、加工性や経済性が低下する傾向にあるので好ましくない。

めっき厚を調整した後の合金化加熱処理方法は、ガス加熱やインダクション加熱等の方法にて行うことができる。但し、合金化温度までの昇温時の平均昇温速度は 20℃/s 以上であることが必要である。20℃/s 未満の場合、低温域での滞留時間が長く合金化反応の遅延が生じ、めっき層と素材鋼板との界面の微細な凹凸の形成を阻害するからである。

また、素材鋼板中に、Ti、Nb および V が上述の範囲で含有されている場合には、合金化処理での加熱時の昇温速度と素材鋼板中の Si 含有量が下記 (2) 式を満足するようになる必要がある。



$$ST \geq 3.25 / [Si] \dots \dots (2)$$

但し、式中の ST は昇温速度 ( $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ) であり、[Si] は鋼板中の Si 含有量 (質量%) である。

発明者らの調査によれば、鋼中に Ti、Nb および V が含有されていると、鋼中の Si 含有量が低い場合には、合金化処理時の昇温速度を  $20^{\circ}\text{C}/\text{s}$  以上としても、本発明のめっき層と素材鋼板との界面の微細な凹凸が形成しない場合があり、Si 含有量に応じて昇温速度を上昇させる必要があることがわかった。

図 6 は、上述の (3) 式を満たす範囲で Ti、Nb および V のうちの 1 種または 2 種以上を含有する鋼板について、微細凹凸の面積率に対する Si 含有量と昇温速度との影響を示すグラフである。上記 (2) 式を満たすことにより、微細凹凸の面積率が 10% 以上となることがわかる。

合金化処理時間は、特に限定はしないが、めっき層中の Fe 含有率は 8~13 質量%に調整することが好ましい。めっき層中の Fe 含有率が 8 質量%未満では、前述した Fe-Zn 合金相が充分生成されず、めっき表層に軟質な  $\eta$ -Zn 相が残存するので、加工性、接着性に支障をきたす場合がある。一方、めっき層中の Fe 含有率が 13 質量%超えでは、めっき層と素材鋼板の界面に硬質で脆い Fe-Zn 合金相 (例えば  $\Gamma$  相や  $\Gamma_1$  相) が過度に厚く形成し、めっき層と鋼板の界面の脆弱性を助長するので問題である。

ここで言う「めっき層中の Fe 含有率」とは、全めっき層に対するめっき層中の Fe の質量百分率であり、平均 Fe 含有率のことである。めっき層中の Fe 含有率を測定する方法は、例えば、合金化熔融亜鉛めっき層をインヒビター入りの塩酸で溶解させ、ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分光分析法で測定することができる。

めっき層中の Fe 含有率を 8~13 質量%に調整する方法は特に限定するものではないが、一般的に合金加熱処理炉内での板温や在炉時間等により調整される。在炉時間は、生産性の観点から短い方が好ましく、具体的には 5~30 秒程度で操業される。また、板温は、在炉時間との関係で選択されるが、一般的には  $460\sim 600^{\circ}\text{C}$  で操業される。 $460^{\circ}\text{C}$  未満の場合、めっき層中の Fe 含有率を 8~13 質量%に調整するには、長時間の合金化処理を余儀なくされ、鋼板速度を極端に遅くするかあるいは長大な合金化処理炉が必要になる。そのため、生産性の低下あるいは膨大な設備費が必要になるという問題があることから、 $460^{\circ}\text{C}$  以上が好ましい。一方、 $600^{\circ}\text{C}$  を超える場合、めっき層と素材鋼板との界面に硬質で脆い Fe-Zn 合金相 (例えば  $\Gamma$  相や  $\Gamma_1$  相) が過度に厚く形成

しやすくなり、めっき層と素材鋼板の界面の脆弱性を助長するという問題があることから、600℃以下とするのが好ましい。

合金化処理後は、直ちに冷却する。冷却方法は特に限定するものではないが、合金化反応が終了する 420℃までは 30℃/秒以上の急速冷却をすることが望ましく、例えば、ガス冷却、ミスト冷却等の従来から行なわれている方法を用いて行えばよい。

上述したところは、この発明の実施形態の一例を示したにすぎず、請求の範囲において種々の変更を加えることができる。

#### 実施例 1

表 1 に示す化学組成の鋼塊を 1250℃に加熱して熱間圧延を行い、表面の黒皮を除去して厚さ：2.0mmの熱延鋼板とした。次いで圧下率：50%の冷間圧延を行って、厚さ：1.0mmの冷延鋼板とし、幅：70mm、長さ：180mmに切り出して露点：-30℃の 3 vol%水素を含有する窒素雰囲気中の加熱炉内で 830℃の一次加熱処理を行い、表面を清浄にした後、素材鋼板とした。素材鋼板を 60℃の 5%塩酸に 10 秒間浸漬して酸洗した後、ラボめっきシミュレータで再結晶焼鈍と熔融亜鉛めっき（以下、単に「めっき」という。）を行った。再結晶焼鈍条件およびめっき条件は以下の通りである。

〔表1〕

鋼 No.	鋼組成（質量％）残部はFeと不可避不純物						備考
	C	Si	Mn	P	sol.Al	S	
1 A	0.03	0.1	2.2	0.065	0.03	0.003	実施例
1 B	0.08	0.1	0.5	0.01	0.029	0.003	
1 C	0.08	0.25	2	0.01	0.042	0.003	
1 D	0.08	0.2	2.6	0.015	0.035	0.003	
1 E	0.03	0.6	2	0.01	0.05	0.003	
1 F	0.08	0.2	2	0.01	0.041	0.003	
1 G	0.08	0.6	1.95	0.01	0.045	0.003	
1 H	0.15	0.8	2.6	0.012	0.065	0.003	
1 I	0.1	0.25	2	0.015	0.029	0.003	
1 J	0.03	0.25	1.6	0.03	0.033	0.003	
1 K	0.16	0.2	0.8	0.01	0.041	0.003	
1 L	0.25	0.3	0.8	0.012	0.041	0.003	
1 M	0.03	0.5	1.5	0.02	0.036	0.003	
1 N	0.003	0.02	0.28	0.02	0.031	0.003	比較例
1 O	0.002	<u>0.02</u>	0.09	0.014	0.04	0.003	
1 P	0.15	0.05	1.2	0.012	0.039	0.003	
1 Q	0.15	0.1	1.2	0.012	1.5	0.003	
1 R	0.05	0.02	0.8	0.008	0.055	0.003	
1 S	0.018	0.02	0.18	0.01	0.033	0.003	
1 T	0.01	0.1	1	<u>0.075</u>	0.035	0.003	
1 U	0.004	0.02	0.14	0.021	0.045	0.003	
1 V	0.08	0.07	2	0.01	0.06	0.003	
1 W	0.002	0.02	0.3	0.035	0.033	0.003	
1 X	0.12	0.1	3	0.015	1.5	0.003	
1 Y	0.08	0.05	1.5	0.03	0.041	0.003	

### <再結晶焼鈍>

雰囲気：5 vol%水素+窒素（露点：-35℃）

温度：750℃

保持時間：20 秒間

### <めっき条件>

浴組成：Zn+0.14 質量%A1（Fe 飽和）

浴温：460℃

めっき時の板温：460℃

めっき時間：1 秒間

めっき直前の雰囲気中の酸素濃度：表 2 に記載の条件（残部 5 vol%水素+窒素（露点：-35℃））

得られためっき鋼板は、めっき層中に Al：0.2~0.5 質量%、Fe：0.5~2 質量%を含有するものであった。上記めっき処理の後に通電加熱炉内にて大気中で合金化処理を施した。合金化処理時の昇温速度および合金化温度は表 2 に記載の条件とした。

得られためっき鋼板について、再結晶焼鈍後めっきまでの冷却雰囲気、めっき層の厚さ、合金化処理における、昇温速度、温度および保持時間、めっき層中の Fe 含有率、めっき層と素材鋼板の界面に形成される微細凹凸の存在割合、ならびに展開面積比 Sdr については表 2 に示す。また、得られためっき鋼板のめっき密着性 1 の評価方法を以下に示すとともに評価結果を表 2 に併記する。

### <界面凹凸割合>

得られためっき鋼板におけるめっき層と鋼板の界面の断面を、SEM（TEM も併用）にて、任意の断面内で 10 μm の長さにわたって 5 視野観察し、全めっき断面に対する微細な凹凸（0.5 μm 以下のピッチで 10 nm 以上の深さ）の占める割合を界面凹凸割合（%）とした。

### <展開面積比 Sdr>

めっき層を、NaOH、NaCl、トリエタノールアミンを含むアルカリ性溶液の中で定電位電解を行うことにより除去し、めっき層と素材鋼板の界面を現出させ、この表面を電子線三次元粗さ解析装置 ERA-8800FE（エリオニクス社製）を用いて表面形状の測定を行なった。試料は表面組成の影響が出ないように Au を数十 nm コーティングして測定に供した。形状解析測定は加速電圧 15kV にて行い、10000 倍の視野（視野面積 12 μm × 9 μm）を、1200×900 点の分解能で取り込み、データ処理を行なった。展開面積比

Sdr の値は、任意に選択したエリア 3箇所を測定して得られた結果を平均して求めた。尚、本装置を用いた高さ方向の校正には、米国の国立研究機関である NIST にトレーサブルな VLSI スタンダード社の触針式、光学式表面粗さ測定機を対象とした SHS 薄膜段差スタンダード（段差 18nm、88nm、450nm の 3 種）を用いた。さらに、カットオフ波長を  $0.5\mu\text{m}$  とするハイパスフィルタをかけて三次元形状パラメータの算出に供した。

#### <めっき層の厚さ>

得られためっき鋼板の断面を光学顕微鏡で観察（倍率：400 倍）し、任意 3 点のめっき層の厚さを測定し、それらの平均値をめっき層の厚さ（ $\mu\text{m}$ ）とした。

#### <めっき層中の Fe 含有率>

得られためっき鋼板のめっき層を、インヒビター入りの塩酸で溶解させ、ICP 発光分光分析法でめっき層中の Zn と Fe を定量分析し、(Zn+Fe) に対する Fe の質量百分率（質量%）をめっき層中の Fe 含有率とした。

#### （めっき密着性 1 の評価）

得られためっき鋼板から、幅：25mm、長さ：80mm の試験片を 2 枚切り出し、防錆油：550KH（パーカー興産製）に浸漬した後、24 時間立て掛けて大気中で放置したものを供試材とした。図 7 に示すように、供試材 5 の接着される表面部分に接着剤 6 を塗布した後、重なり部の長さ X が 20mm となるように重ね合わせる。接着剤 6 は E-56

（サンライズ MSI 製）を使用し、スペーサー 7（ $\phi 0.15\text{mm}$  の SUS304 製ワイヤー）を使用して、接着剤厚さを試験片毎で一定に保つようにした。接着剤塗布後、乾燥炉で  $170^{\circ}\text{C}$  の熱処理を 20 分間実施した後、オートグラフ（島津製作所製）で矢印 8 の方向に引っ張る引張り試験を実施し、引張剪断強度および剥離形態を測定し、下記の基準に従って評価した。なお、引張剪断強度は、同じ鋼成分とサイズを有する冷延鋼板（非めっき材）を用いて上記引張り試験を実施した際の強度に対する比率（%）で評価した。

#### <引張剪断強度の評価基準>

- ◎：特に良好（強度対比：90%超）
- ：良好（強度対比：80%超、90%以下）
- △：やや不良（強度対比：60%超、80%以下）
- ×：不良（強度対比：60%以下）

#### <剥離形態の評価基準>

- ◎：良好（接着剤内凝集剥離）

△：やや不良（一部めっき層／素材鋼板界面剥離）

×：不良（全面めっき層／素材鋼板界面剥離）

尚、剥離形態の評価基準において、めっき層／素材鋼板界面剥離とは、めっき層と素材鋼板の界面で剥離することを意味するが、剥離形態によっては均一にめっき層と素材鋼板の界面で剥離しない場合もあるので、めっき層と素材鋼板の界面からめっき層側あるいは素材鋼板側に2  $\mu$ m以下の範囲内で剥離した場合もめっき層と素材鋼板の界面で剥離したものとする。

〔表2-1〕

供試材 No.	鋼No.	再結晶焼鈍後 めっきまでの 冷却雰囲気中 酸素濃度 (vol%)	合金化処理条件				合金化溶液面鉛めっき鋼板				評価結果		備考
			昇温速度 (°C/s)	合金化温度 (°C)	保持時間 (s)	めっき層		素材鋼板		界面微 細凹凸 割合 (%)	評価結果		
						厚さ (μm)	Fe含有率 (mass%)	展開面積比 Sdr (%)	めっき密着性 1		引張剪断 強度 剥離形態		
1	1 A	0.002	25	490	15	7	10.8	2.2	15	○	◎	実施例	
2	1 B	0.002	20	480	10	6	9.2	2.1	15	◎	◎		
3	1 C	0.001	25	490	9	3	10.3	2.5	50	◎	◎		
4	1 C	0.002	25	490	15	7	9.9	2.5	45	◎	◎		
5	1 C	0.002	25	490	22	6	12.5	2.8	75	◎	◎		
6	1 C	0.003	30	510	20	14	11.2	2.6	60	◎	◎		
7	1 D	0.002	25	500	16	9	11.8	2.6	55	◎	◎		
8	1 E	0.002	35	520	20	8	10.6	2.6	65	◎	◎		
9	1 F	0.002	25	490	15	10	11.0	2.3	30	◎	◎		
10	1 G	0.002	30	520	15	6	11.3	2.5	50	◎	◎		
11	1 H	0.004	30	520	20	6	10.6	2.3	25	◎	◎		
12	1 I	0.002	20	460	12	4	9.1	2.1	10	○	◎		
13	1 J	0.002	25	490	20	7	10.6	2.8	70	◎	◎		

〔表2-2〕

14	1 K	0.002	30	510	15	6	11.2	2.8	75	◎	◎
15	1 L	0.004	25	480	18	8	11.0	2.8	65	◎	◎
16	1 M	0.002	35	540	6	5	9.2	2.8	70	◎	◎
17	1 N	0.003	20	520	8	7	10.0	1.6	0	×	△
18	1 O	0.002	30	470	15	10	9.5	1.5	0	×	×
19	1 P	0.002	20	500	20	6	12.3	1.7	0	△	×
20	1 Q	0.002	20	490	15	6	10.0	1.9	0	△	△
21	1 R	0.002	35	490	7	7	8.2	1.8	0	△	△
22	1 S	0.003	20	520	15	8	12.8	1.4	0	×	×
23	1 T	0.002	20	520	22	9	11.5	1.7	0	×	△
24	1 U	0.002	20	510	12	10	11.5	1.6	0	×	×
25	1 V	0.001	20	500	9	8	9.9	1.8	0	×	△
26	1 W	0.002	30	490	12	10	9.6	1.9	0	△	△
27	1 X	0.002	20	520	15	11	11.6	1.7	0	×	×
28	1 Y	0.002	20	470	18	9	11.1	1.7	0	△	△
29	1 B	0.007	20	480	10	6	9.2	1.9	5	△	△

比較例



表 2 の評価結果から、本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板（実施例）は、従来鋼板（比較例）に比べて著しくめっき層と鋼板の界面強度が上昇し、めっき密着性が改善されていることがわかる。

#### 実施例 2

表 3 に示す化学組成の鋼塊を 1250℃に加熱して熱間圧延を行い、表面の黒皮を除去して厚さ：2.0mmの熱延鋼板とした。次いで圧下率：50%の冷間圧延を行って、厚さ：1.0mmの冷延鋼板とし、幅：70mm、長さ：180mmに切り出し、表面を清浄にして素材鋼板とした。素材鋼板を 60℃の 5 %塩酸に 10 秒間浸漬して酸洗した後、0.1vol%酸素を含有する窒素雰囲気（露点：+20℃）中で 400℃、1 秒間保持の一次加熱処理を行い、その後、5 vol%水素を含有する窒素雰囲気（露点：+20℃）中で 750℃、1 秒間保持の二次加熱処理を施した。前記加熱処理した素材鋼板を用い、ラボめっきシミュレータで再結晶焼鈍とめっきを行った。再結晶焼鈍条件およびめっき条件は以下の通りである。

〔表3〕

鋼 No.	鋼組成 (質量%) 残部はFeと不可避不純物							3.25/Si	備考
	C	Si	Mn	P	Ti	Nb	V		
2 A	0.025	0.13	2	0.03	0.02	0.01	0.01	25	実施例
2 B	0.08	0.1	0.5	0.01	0.02	0.01	—	33	
2 C	0.08	0.25	2	0.01	0.02	0.06	—	13	
2 D	0.08	0.2	2.6	0.015	0.02	0.05	—	16	
2 E	0.075	0.6	2	0.01	—	0.03	—	5	
2 F	0.08	0.2	2	0.01	0.02	—	—	16	
2 G	0.08	0.6	1.95	0.01	0.01	0.01	—	5	
2 H	0.15	0.8	2.6	0.012	0.01	0.01	—	4	
2 I	0.1	0.3	2	0.015	—	0.02	0.02	11	
2 J	0.08	0.25	1.6	0.03	—	0.025	0.05	13	
2 K	0.16	0.2	0.8	0.01	0.01	0.01	—	16	
2 L	0.25	0.3	0.8	0.012	0.02	0.03	—	11	
2 M	0.04	0.16	3	0.04	0.02	0.03	0.01	20	
2 N	0.003	<u>0.02</u>	0.28	0.02	0.02	0.01	—	163	比較例
2 O	0.002	<u>0.02</u>	0.09	0.014	0.02	0.01	—	163	
2 P	0.15	0.1	1.2	0.012	0.01	—	—	33	
2 Q	0.15	<u>0.02</u>	1.2	0.012	0.02	0.01	0.01	163	
2 R	0.05	<u>0.02</u>	0.8	0.008	0.02	0.05	—	163	
2 S	0.018	<u>0.02</u>	0.18	0.01	0.02	0.01	—	163	
2 T	0.01	0.12	1	<u>0.075</u>	0.02	0.05	—	27	
2 U	0.004	0.03	0.14	0.04	0.01	0.01	—	108	
2 V	0.08	0.07	2	0.01	0.02	0.01	—	46	
2 W	0.002	<u>0.02</u>	0.1	0.01	0.01	0.01	—	163	
2 X	0.002	0.03	0.3	0.035	0.02	0.01	0.02	108	
2 Y	0.12	<u>0.02</u>	1.5	0.015	0.02	0.01	—	163	
2 Z	0.08	0.05	1.5	0.03	0.02	0.03	—	65	

&lt;再結晶焼鈍&gt;

雰囲気：5 vol%水素+窒素（露点：-35℃）

温度：830℃

保持時間：20 秒間

<めっき条件>

浴組成：Zn+0.13 質量%Al (Fe 飽和)

浴温：460℃

めっき時の板温：460℃

めっき時間：1 秒間

めっき直前の雰囲気中の酸素濃度：表 4 に記載の条件（残部 5 vol% 水素+窒素（露点：-35℃））

得られためっき鋼板は、めっき層中に Al：0.2～0.5 質量%、Fe：0.5～2 質量%を含有するものであった。上記めっき処理の後に通電加熱炉内にて大気中で合金化処理を施した。合金化処理時の昇温速度、および合金化温度は表 4 に示す条件とした。

得られためっき鋼板について、再結晶焼鈍後めっきまでの冷却雰囲気、めっき層の厚さ、合金化処理における、昇温速度、温度および保持時間、めっき層中の Fe 含有率、めっき層と素材鋼板の界面に形成される微細凹凸の存在割合、ならびに展開面積比 Sdr については、上述の実施例 1 で説明した方法と同様に調査した。さらに、上述しためっき密着性 1 の評価を行なうとともに、以下に示すめっき密着性 2 の評価についても併せて行なった。それらの結果を表 4 に示す。また、得られためっき鋼板のめっき密着性の評価方法を以下に示すとともに評価結果を表 4 に併記する。

（めっき密着性 2 の評価）

得られためっき鋼板から、幅：20mm、長さ：180mmの試験片を切り出し、エッジのバリを落として、防錆油：550KH（パーカー興産製）に浸漬した後、24 時間立て掛けて大気中で放置したものを供試材とした。供試材 9 を、図 8 に示すような凹状金型 10 に設置し、供試材 9 の表面を凸状金型 11 を下降させ荷重 W で押し込む曲げ—曲げ戻し加工を加える試験を実施した。なお、金型の表面は試験毎に #1200 の研磨紙で研磨および付着異物の清掃を実施した。金型の押し込み荷重 P は 8 kN とし、供試材の引抜き速度は 20mm/s とした。試験後、供試材を弱脱脂した後、金型との摺動部にセロハンテープ（ニチバン製、幅：24mm）を貼付け、剥がした時にセロハンテープに付着した Zn 量を蛍光 X 線によりカウント数として測定し、下記の基準に応じて評価した。

<めっき密着性 2 の評価基準>

◎：特に良好（カウント数：25 以下）

○：良好（カウント数：25 超え、50 以下）

△：やや不良（カウント数：50 超え、150 以下）

×：不良（カウント数：150 超え）

〔表4-1〕

供試材 No.	鋼No.	再結晶焼鈍後 めっきまでの 冷却雰囲気中 酸素濃度 (vol%)	合金化処理条件			合金化溶融亜鉛めっき鋼板				評価結果			備考
			昇温速度 (℃/s)	合金化温度 (℃)	保持時間 (s)	めっき層		素材鋼板	界面微細凹 凸割合 (%)	めっき密着性 1		めっき密着性 2	
						厚さ (μm)	Fe含有率 (mass%)			展開面積比 Sdr (%)	引張剪断 強度		
1	2A	0.001	30	520	15	6	10.5	2.6	60	○	○	○	実施例
2	2B	0.002	35	480	12	7	9.5	2.6	50	◎	◎	◎	
3	2C	0.001	25	490	10	3	10.5	2.6	55	◎	◎	◎	
4	2C	0.001	25	490	15	7	9.9	2.5	50	◎	◎	◎	
5	2C	0.002	25	490	25	6	12.8	2.8	70	◎	◎	○	
6	2C	0.002	25	520	25	14	11.0	2.7	65	◎	◎	◎	
7	2D	0.002	25	500	15	9	11.6	2.6	50	◎	◎	◎	
8	2E	0.003	25	520	17	8	10.4	2.5	50	◎	◎	◎	
9	2F	0.002	25	490	15	11	11.2	2.6	60	◎	◎	◎	
10	2G	0.002	25	500	20	6	10.9	2.6	50	◎	◎	◎	
11	2H	0.004	25	520	15	6	9.9	2.5	45	◎	◎	◎	
12	2I	0.002	25	460	8	4	8.9	2.1	15	○	◎	◎	
13	2J	0.001	25	490	20	7	10.6	2.5	50	◎	◎	◎	
14	2K	0.002	25	460	30	7	11.2	2.6	60	◎	◎	◎	

[表4-2]

15	2L	0.002	25	480	20	8	11.1	2.5	55	◎	◎	◎
16	2M	0.002	25	560	5	6	9.2	2.1	25	◎	◎	◎
17	2N	0.002	10	520	8	9	10.0	1.9	8	△	△	◎
18	2O	0.002	35	530	5	5	9.6	1.6	0	△	△	◎
19	2P	0.002	15	490	12	6	10.0	1.9	7	△	×	◎
20	2Q	0.003	25	490	8	6	9.0	1.5	0	△	△	◎
21	2R	0.002	25	490	7	7	8.2	1.6	0	△	△	○
22	2S	0.002	25	500	15	6	12.4	1.7	3	×	×	×
23	2T	0.002	25	480	18	7	11.2	1.8	8	×	×	○
24	2U	0.002	25	510	8	9	10.4	1.6	0	×	×	△
25	2V	0.002	25	500	9	8	9.9	1.7	6	△	△	◎
26	2W	0.002	25	490	15	7	10.3	1.9	9	△	○	△
27	2X	0.002	25	520	7	10	9.5	1.8	5	△	△	◎
28	2Y	0.002	25	480	15	8	10.5	1.4	0	×	×	△
29	2Z	0.002	25	470	18	9	11.1	1.6	2	△	△	×
30	2B	0.010	35	480	12	7	9.5	1.9	5	△	△	△

表4の評価結果から、本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板（実施例）は、従来鋼板（比較例）に比べて著しくめっき層と鋼板の界面強度が上昇し、めっき密着性が改善されていることがわかる。

### 実施例3

表5に示す化学組成の鋼塊を1250℃に加熱して熱間圧延を行い、表面の黒皮を除去して厚さ：2.0mmの熱延鋼板とした。次いで圧下率：65%の冷間圧延を行って、厚さ：0.7mmの冷延鋼板とし、幅：70mm、長さ：180mmに切り出して、露点：-30℃の3 vol%水素を含有する窒素雰囲気中の加熱炉内で830℃の一次加熱処理を行い、表面を清浄にした後、素材鋼板とした。素材鋼板を60℃の5%塩酸に10秒間浸漬して酸洗した後、ラボめっきシミュレータで再結晶焼鈍とめっきを行った。再結晶焼鈍条件およびめっき条件は以下の通りである。

[表 5]

鋼 No.	鋼組成 (質量%) 残部はFeと不可避不純物				その他	備考
	C	Si	Mn	P		
3 A	0.002	0.1	1.5	0.02	—	実施例
3 B	0.01	0.3	1	0.07	—	
3 C	0.007	0.1	2.2	0.05	—	
3 D	0.03	0.06	2	0.01	Cu:0.2, Ni:0.1	
3 E	0.002	0.5	1.5	0.07	—	
3 F	0.08	0.1	2	0.01	Cr:0.05	
3 G	0.05	0.3	0.5	0.06	Mo:0.15	
3 H	0.15	0.3	0.7	0.02	—	
3 I	0.1	0.25	2.6	0.06	Ca:0.005	
3 J	0.003	0.25	2	0.01	B:0.001	
3 K	0.16	0.3	0.8	0.01	—	
3 L	0.25	0.5	2	0.012	Mo:0.3, B:0.002, Ti:0.02	
3 M	0.04	0.07	3	0.01	Sb:0.01	
3 N	0.003	<u>0.02</u>	0.56	0.01	—	比較例
3 O	0.003	0.04	0.34	0.065	B:0.002	
3 P	0.003	0.03	0.5	0.04	—	
3 Q	0.002	<u>0.02</u>	0.5	0.04	—	
3 R	0.008	0.05	0.75	<u>0.09</u>	—	
3 S	0.08	0.05	2	0.01	Cr:0.05	
3 T	0.008	0.09	1	<u>0.09</u>	—	
3 U	0.004	<u>0.02</u>	0.14	0.021	—	
3 V	0.08	0.07	2	0.01	Ca:0.005	
3 W	0.002	<u>0.01</u>	0.1	0.01	Mo:0.15	
3 X	0.01	<u>0.02</u>	0.45	0.01	—	
3 Y	0.12	<u>0.02</u>	1.5	0.015	—	
3 Z	0.08	0.06	1.5	0.03	Sb:0.01	



<再結晶焼鈍>

雰囲気：5 vol%水素+窒素（露点：-35℃）

温度：750℃

保持時間：20 秒間

<めっき条件>

浴組成：Zn+0.14 質量%A1（Fe 飽和）

浴温：460℃

めっき時の板温：460℃

めっき時間：1 秒間

めっき直前の雰囲気中の酸素濃度：表 6 に記載の条件（残部 5 vol%水素+窒素（露点：-35℃））

得られためっき鋼板は、めっき層中に Al：0.2~0.5 質量%、Fe：0.5~2 質量%を含有するものであった。上記めっき処理の後に通電加熱炉内にて大気中で合金化処理を施した。合金化処理時の昇温速度、および合金化温度は表 6 に示す条件とした。

得られためっき鋼板について、再結晶焼鈍後めっきまでの冷却雰囲気、めっき層の厚さ、合金化処理における、昇温速度、温度および保持時間、めっき層中の Fe 含有率、めっき層と素材鋼板の界面に形成される微細凹凸の存在割合、ならびに展開面積比 Sdr については、上述の実施例 1 で説明した方法と同様に調査した。さらに、上述しためっき密着性 1 の評価を行なうとともに、以下に示すめっき密着性 3 および 4 の評価についても併せて行なった。それらの結果を表 6 に示す。

（めっき密着性 3 の評価）

得られためっき鋼板から、幅：40mm、長さ：100mmの試験片を切り出し、セロハンテープ（ニチバン製、幅：24mm）を長さ：50mmの位置に貼り、テープ面を 90°内側に曲げた後、曲げ戻しを行なってセロハンテープを剥がした時に付着した Zn 量を蛍光 X 線によりカウント数として測定した。測定した Zn カウント数を試験片幅：単位長さ（1m）当たりのカウント数に補正して、下記の基準に応じて評価した。

<めっき密着性 3 の評価基準>

◎：特に良好（カウント数：500 以下）

○：良好（カウント数：500 超え、1000 以下）

△：やや不良（カウント数：1000 超え、3000 以下）

×：不良（カウント数：3000 超え）

(めっき密着性 4 の評価)

得られためっき鋼板から、幅：70mm、長さ：150mmの試験片を切り出し、防錆油：550KH（パーカー興産製）に浸漬した後、24時間立て掛けて大気中で放置したものを供試材とした。供試材 13 の両端部を、図 9 に示すようなビード付き金型 16 を構成するダイ 14 およびしわ押え 15 の間で挟持した状態で、供試材 13 の裏面からポンチ 17 で押し込んでコの字型に成形する試験を実施した。なお、金型の表面は試験毎に #1000 の研磨紙で研磨および付着異物の清掃を実施した。しわ押え力 P は 12kN とし、ポンチ速度は 100mm/min とした。試験後、供試材を弱脱脂した後、凸側にセロハンテープ（ニチバン製、幅：24mm）を貼り付け、剥がした時にセロハンテープに付着した Zn 量を蛍光 X 線によりカウント数として測定し、下記の基準に応じて評価した。

<めっき密着性 4 の評価基準>

- ◎：特に良好（カウント数：50 以下）
- ：良好（カウント数：50 超え、100 以下）
- △：やや不良（カウント数：100 超え、300 以下）
- ×：不良（カウント数：300 超え）

[表 6-1]

供試材 No.	鋼No.	再結晶焼鈍後 めっきまでの 冷却雰囲気中 酸素濃度 (vol%)	合金化処理条件			合金化溶液面被めっき鋼板				評価結果				備考
			昇温速度 (℃/s)	合金化温度 (℃)	保持時間 (s)	めっき層		素材鋼板	界面微細凹 凸割合 (%)	めっき密着 性 3	めっき密着性 1		めっき密 着性 4	
						厚さ (μm)	Fe含有率 (mass%)				引張剪断 強度	剥離形態		
1	3A	0.002	20	480	15	6	11.0	2.6	65	◎	◎	◎	実施例	
2	3A	0.002	25	490	10	3	10.5	2.3	30	◎	◎	◎		
3	3A	0.002	25	490	23	6	12.9	2.7	70	○	◎	○		
4	3A	0.001	30	520	25	14	11.0	2.6	60	○	◎	◎		
5	3B	0.001	25	490	10	7	9.2	2.2	15	◎	◎	◎		
6	3C	0.001	30	510	15	11	10.5	2.4	40	○	◎	◎		
7	3D	0.002	25	490	10	9	10.2	2.2	20	◎	◎	◎		
8	3E	0.002	30	520	9	7	10.2	2.5	50	◎	◎	◎		
9	3F	0.003	25	490	15	9	11.5	2.5	40	○	◎	◎		
10	3G	0.002	20	470	25	6	10.9	2.6	60	◎	◎	◎		
11	3H	0.002	35	520	15	6	11.9	2.3	20	○	◎	◎		
12	3I	0.002	20	460	10	4	8.9	2.1	15	◎	○	○		
13	3J	0.002	25	490	15	7	9.9	2.2	30	◎	◎	◎		
14	3K	0.002	20	460	30	7	10.5	2.1	20	◎	◎	◎		
15	3L	0.002	25	480	20	6	10.8	2.1	20	◎	◎	◎		
16	3M	0.002	35	560	4	5	9.8	2.1	20	◎	◎	◎		

[表6-2]

17	3N	0.002	20	520	20	12	12.5	1.8	5	△	△	○	×
18	3O	0.002	20	520	25	10	12.3	1.9	5	△	○	○	×
19	3P	0.002	20	490	15	6	11.5	1.8	5	△	△	×	○
20	3Q	0.002	20	520	20	8	12.5	1.8	5	×	△	△	△
21	3R	0.002	20	490	25	8	11.2	1.5	0	△	×	×	△
22	3S	0.004	30	500	20	10	12.5	1.5	0	×	×	×	×
23	3T	0.002	20	520	15	7	12.2	1.4	0	△	×	△	○
24	3U	0.002	30	510	8	7	10.2	1.6	0	×	×	×	△
25	3V	0.002	30	480	15	8	9.8	1.5	0	○	△	△	○
26	3W	0.002	20	490	20	7	12.8	1.8	5	△	○	◎	△
27	3X	0.001	20	480	12	10	9.3	1.5	0	◎	△	△	○
28	3Y	0.002	35	490	12	7	10.3	1.6	0	×	×	×	△
29	3Z	0.002	30	470	22	9	11.1	1.6	0	×	△	△	×
30	3D	0.008	25	490	10	9	10.2	1.9	5	△	△	△	△

比較例

比較例

表 6 の評価結果から、本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板（実施例）は、従来鋼板（比較例）に比べて著しくめっき層と鋼板の界面強度が上昇し、めっき密着性が改善していることがわかる。

#### 産業上の利用可能性

本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、めっき層と素材鋼板との界面でのめっき密着性が従来にはない著しく優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板であり、自動車、家電、建材等の分野において、加工時のめっき層の剥離という問題が無く、加工後の外観が良好で、かつ十分な防錆性を維持することができる。従って、あらゆる形状の部品に対して高強度化や軽量化を達成することができるという産業上極めて有用な効果をもたらすことができる。

## 請求の範囲

1. 合金化溶融亜鉛めっき層と、該合金化溶融亜鉛めっき層が形成される素材鋼板との界面に、 $0.5\mu\text{m}$ 以下のピッチで $10\text{nm}$ 以上の深さの凹凸が、界面の長さ $5\mu\text{m}$ 当たり1個以上存在することを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

2. 合金化溶融亜鉛めっき層を剥離して観察される素材鋼板の表面形状について、カットオフ波長 $0.5\mu\text{m}$ のハイパスフィルタをかけて測定される展開面積比 $S_{dr}$ が $2.0\%$ 以上であることを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

3. 請求項1または2において、前記素材鋼板が質量%で、C： $0.25\%$ 以下、Si： $0.03\sim 2.0\%$ およびP： $0.005\sim 0.07\%$ を含有し、かつ、下記(1)式を満足する組成であることを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

## 記

$$[C]+[P]\leq [Si]\cdots\cdots(1)$$

但し、 $[C]$ 、 $[P]$ および $[Si]$ は、それぞれ素材鋼板中のC、PおよびSiの含有量(質量%)を意味する。

4. 請求項3において、前記素材鋼板にめっき層を付着させる直前の段階で、該素材鋼板に含まれるSiが表面に選択酸化されていないように、前記めっき層を付着させる前に素材鋼板が熱処理されてなることを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

5. 請求項3または4において、前記界面直下の地鉄内にSiの酸化物を有することを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

6. 請求項3、4または5において、前記素材鋼板が、さらに質量%で、Mn： $5\%$ 以下、S： $0.01\%$ 以下およびAl： $0.08\%$ 以下を含有する組成であることを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

7. 請求項3～6のいずれか1項において、前記素材鋼板が、さらに質量%で、Ti：0.2%以下、Nb：0.2%以下およびV：0.2%以下の中から選択した1種または2種以上を含有する組成であることを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

8. 質量%で、C：0.25%以下、Si：0.03～2.0%およびP：0.005～0.07%を含有し、かつ、下記(1)式を満足する組成になる素材鋼板を、鋼中のSiが選択表面酸化されないように熱処理した後、酸素濃度：0.005vol%以下の雰囲気中でめっき温度まで冷却し、該素材鋼板を溶融亜鉛めっき浴に浸漬してめっき層を形成させ、引き続いて20℃/s以上の昇温速度で460～600℃の温度範囲に加熱し、この加熱温度範囲で保持してめっき層の合金化処理を施すことを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

記

$$[C]+[P]\leq[Si]\cdots\cdots(1)$$

但し、[C]、[P]および[Si]は、それぞれ素材鋼板中のC、PおよびSiの含有量(質量%)を意味する。

9. 請求項8において、前記素材鋼板が、さらに質量%で、Mn：5%以下、S：0.01%以下およびAl：0.08%以下を含有する組成であることを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

1-0. 請求項8または9において、前記素材鋼板が、さらに質量%で、Ti：0.2%以下、Nb：0.2%以下およびV：0.2%以下の中から選択した1種または2種以上を含有する組成であり、さらに前記昇温速度と素材鋼板中のSi含有量が下記(2)式を満足することを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

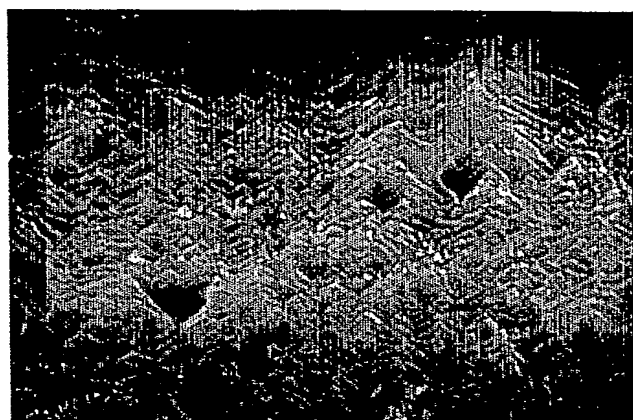
記

$$ST\geq 3.25/[Si]\cdots\cdots(2)$$

但し、式中のSTは昇温速度(℃/s)であり、[Si]は鋼板中のSi含有量(質量%)である。

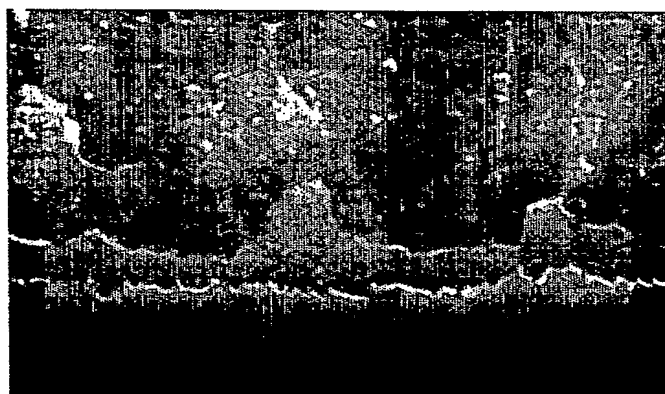
1/9

図 1



1 μm

図 2



めっき層

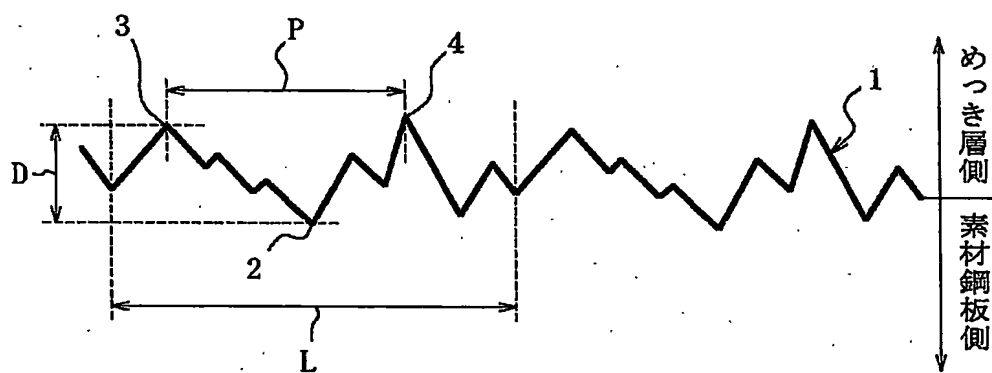
地鉄

500nm



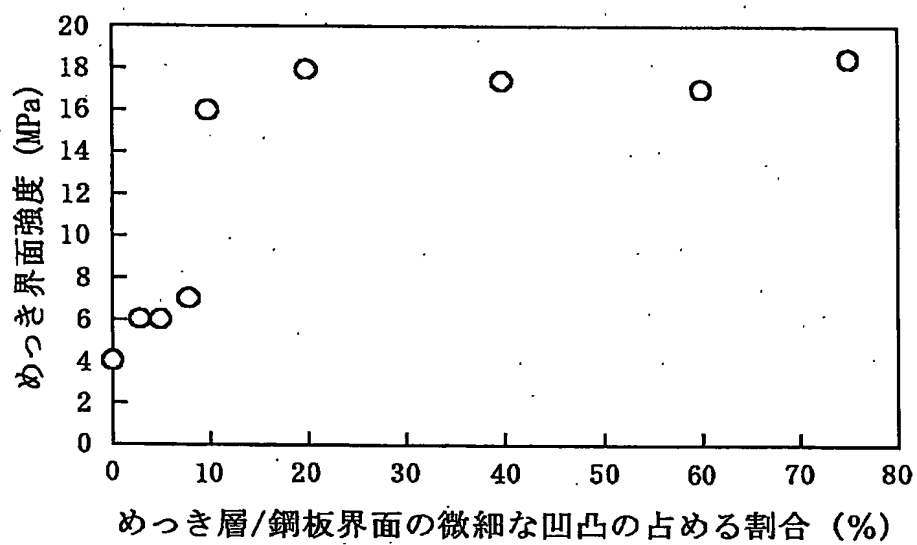
2/9

図 3



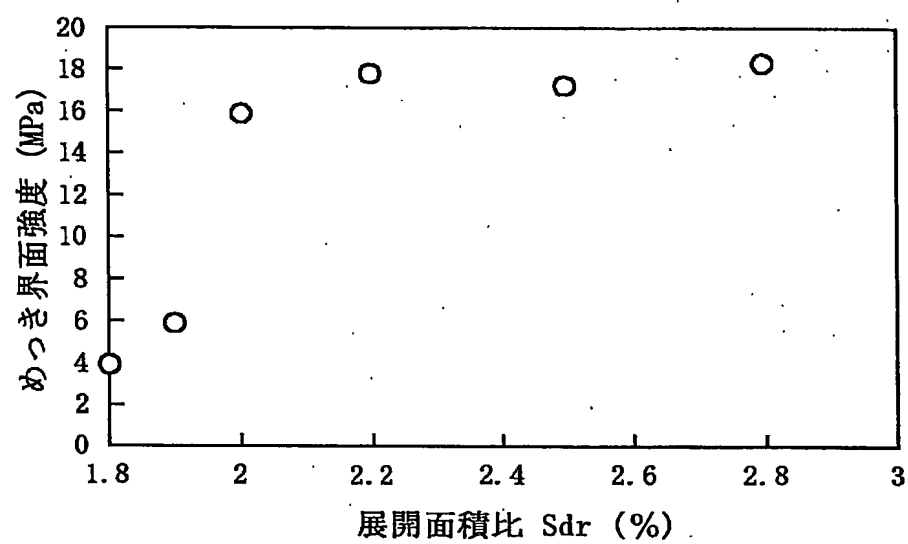
3/9

図 4



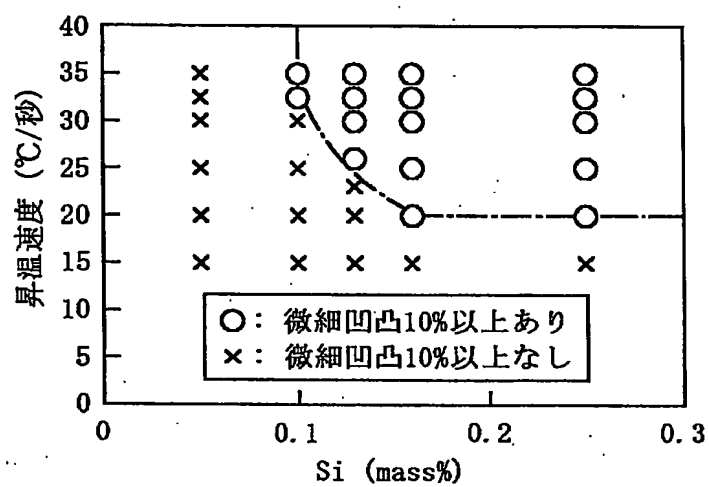
4/9

図 5



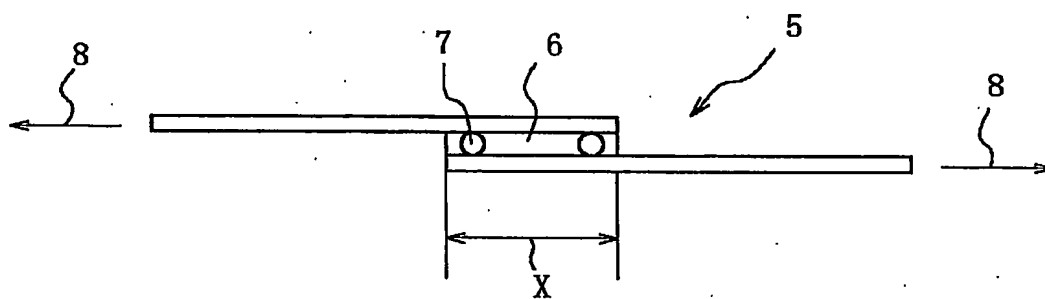
5/9

図 6



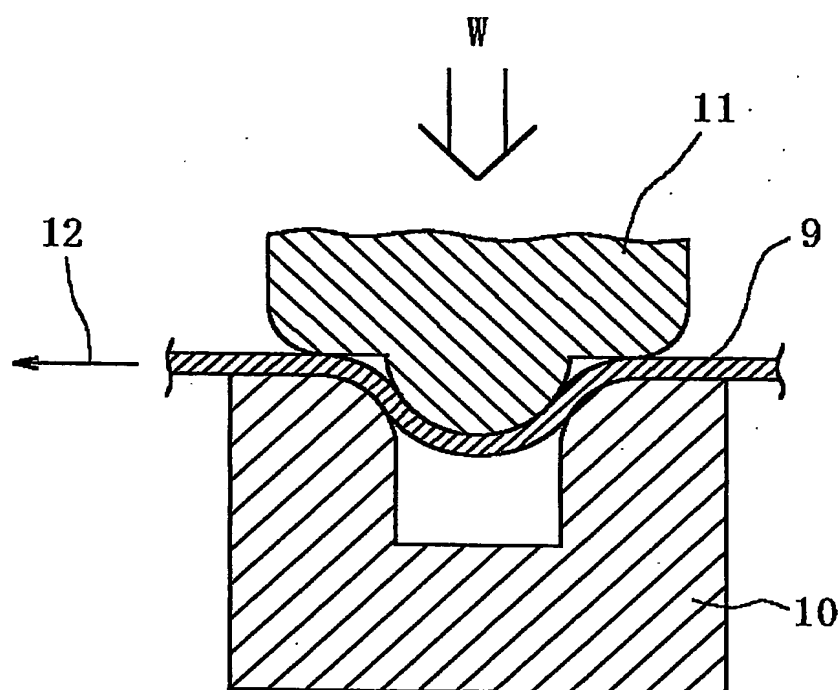
6/9

図 7



7/9

図 8



8/9

図 9

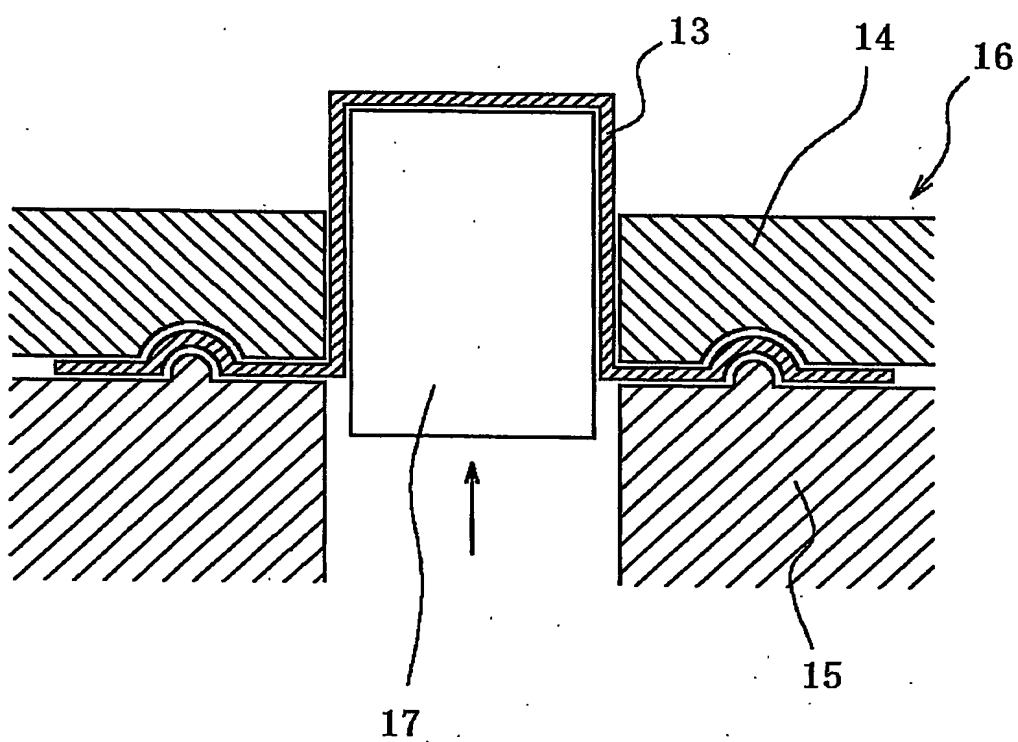
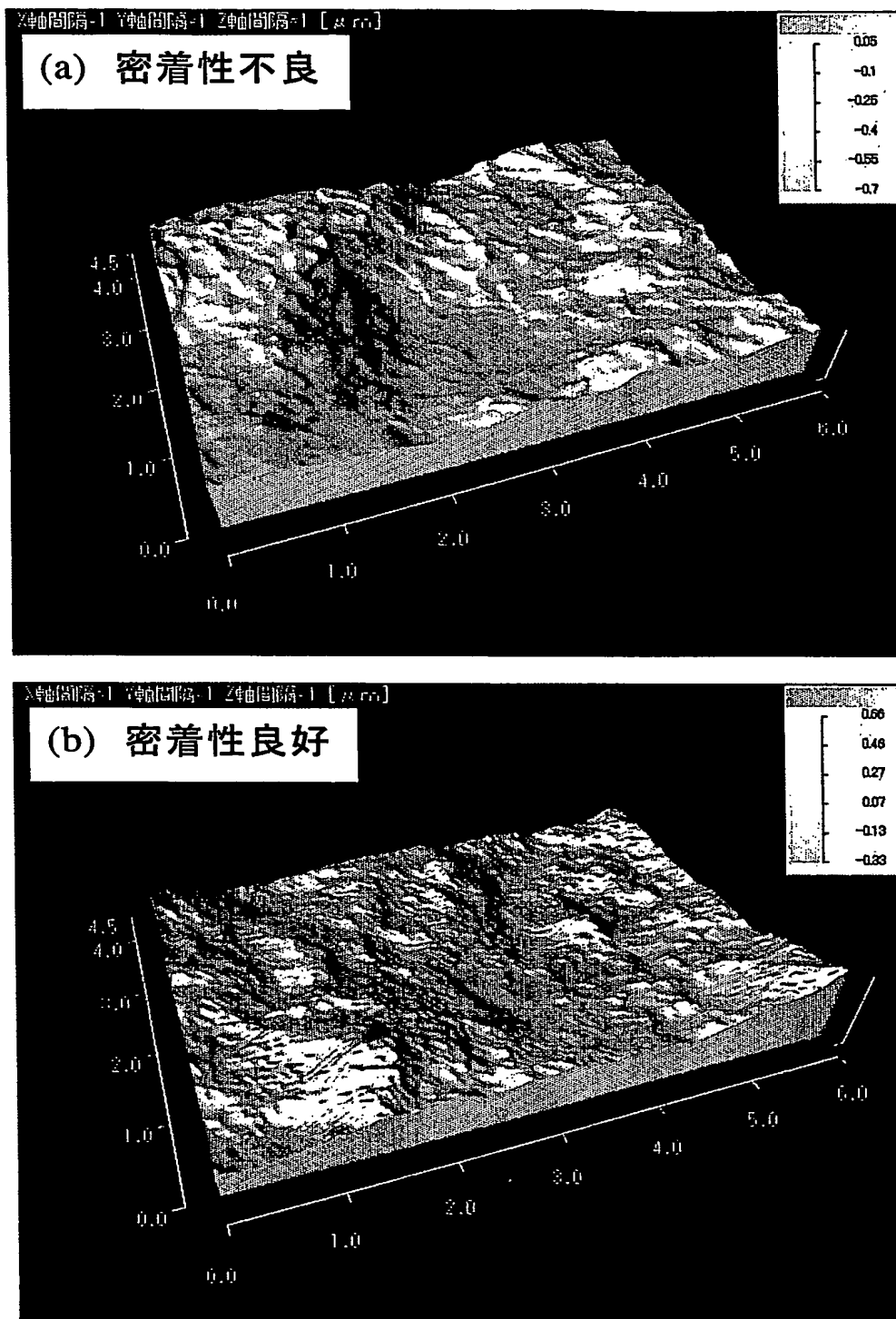


図 10



3D-SEM3次元形状測定画像の例



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001209

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C23C2/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C23C2/00-2/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-303226 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 31 October, 2001 (31.10.01), Claims; column 10, lines 9 to 31; column 12, lines 5 to 7; table 1 (Family: none)	1-10
Y	JP 2000-290730 A (Kawasaki Steel Corp.), 17 October, 2000 (17.10.00), Claims; column 5, lines 11 to 39; column 12, lines 5 to 17; column 25, line 41; tables 1 to 4 (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 May, 2004 (06.05.04)Date of mailing of the international search report  
18 May, 2004 (18.05.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001209

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-96064 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 14 April, 1998 (14.04.98), Claims; column 7, lines 4 to 16; column 9, lines 3, 4; table 1 & EP 822267 A1                      & US 5897967 A & DE 69701070 C2                      & KR 267624 B1	1-10
A	JP 5-263207 A (Nippon Steel Corp.), 12 October, 1993 (12.10.93), Claims; column 4, lines 11 to 36; Fig. 2 (Family: none)	1-10
A	JP 7-34213 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 03 February, 1995 (03.02.95), Claims; column 8, lines 12 to 41; tables 1, 2 (Family: none)	1-10

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/001209

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> C 23 C 2/06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> C 23 C 2/00 - 2/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-303226 A (住友金属工業株式会社) 2001. 10. 31, 特許請求の範囲, 第10欄第9-31行, 第12欄第5-7行, 表1 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2000-290730 A (川崎製鉄株式会社) 2000. 10. 17, 特許請求の範囲, 第5欄第11-39行, 第12欄第5-17行, 第25欄第41行, 表1-4 (ファミリーなし)	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.05.2004

国際調査報告の発送日

18.5.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小柳 健悟

4E

3134

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 10-96064 A (住友金属工業株式会社) 1998. 04. 14, 特許請求の範囲, 第7欄第4-16行, 第9欄第3, 4行, 表1 & EP 822267 A1 & US 5897967 A & DE 69701070 C2 & KR 267624 B1	1-10
A	JP 5-263207 A (新日本製鐵株式会社) 1993. 10. 12, 特許請求の範囲, 第4欄第11-36行, 図2 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 7-34213 A (住友金属工業株式会社) 1995. 02. 03, 特許請求の範囲, 第8欄第12-41行, 表1, 2 (ファミリーなし)	1-10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**